

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002773

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-051490  
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   2 月 2 6 日  
Date of Application:

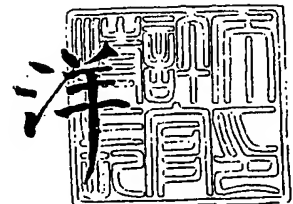
出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 4 9 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [J P 2 0 0 4 - 0 5 1 4 9 0]

出   願   人      出 光 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号      出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 4 8 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 IP704  
【提出日】 平成16年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 64/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
    【氏名】 久西 律行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
    【氏名】 斉藤 栄蔵  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183657  
    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100081765  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 東平 正道  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【包括委任状番号】 0000936  
    【包括委任状番号】 0000758

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

**【請求項 2】**

コアレッサーで分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を静置分離槽に導入し、この静置分離槽でさらに分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供する請求項 1 に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリカーボネートの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、詳しくは、二価フェノール化合物のアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を効率的に分離し、オリゴマー中の不純物を含む水分を削減して品質の優れたポリカーボネートを製造すると共に、有機物の少ない排水を得る方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリカーボネートの製造方法としては、界面重縮合法、エステル交換法が知られているが、品質等の問題から、塩化メチレンなどのハロゲン系有機溶媒を使用した界面重縮合法が主流となっている。

界面重縮合法においてポリカーボネートは、二価フェノールとホスゲンとを反応させて得られるが、反応制御の観点等から、一旦オリゴマーを製造し、その後さらに重縮合してポリカーボネートを製造する方法が一般に用いられている。

このような界面重縮合法でポリカーボネートを製造する場合、重縮合反応終了後にポリカーボネートを含む有機溶媒溶液と水溶液の混合物が得られる。ポリカーボネートを含む有機溶媒溶液は、通常エマルジョン状態をしているため、エマルジョンをポリカーボネートの有機溶媒溶液と不純物を含む水溶液に分離する操作が必要である。

通常、液-液分離を効率的に行う方法として、強制的に重力を与える方法として遠心分離機による方法が知られているが、この方法では、分離の効率は良くなるものの、設備費が大きくなる。また、遠心分離機内部には、実質的に界面が存在するため、中間相が蓄積し、あるいは蓄積が低減したとしても、定期的に停止して清掃する問題は残る。

## 【0003】

また、上記の不純物を含む水溶液は排水となるが、排水に含まれるフェノール類を処理するために、該排水をオリゴマーと接触させて未反応フェノールをポリカーボネートオリゴマー溶液に移行させ、得られた未反応フェノール含有ポリカーボネートオリゴマー溶液を重合処理する方法（例えば、特許文献1参照）や、良好な性質を有するポリカーボネートと、高い純度の排水を得るために、特定の条件でポリカーボネートオリゴマーを製造する方法（例えば、特許文献2参照）などが知られている。

## 【0004】

しかしながら、これらの公報においては、前記のような処理をした後のポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒溶液と水相の分離については、静置分離法が記述されているのみである。

特許文献1および特許文献2において目的とする性状の排水を得るためには、プロセスにおける処理の条件と共に、分離方法が重要であり、分離が不十分であれば、排水にフェノール類のみでなく、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機溶媒溶液の一部が混入（コソタミ）し、結果として充分清澄な排水を得られないことになる。

また、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液に含まれるフェノール類は、親水性の水酸基と、親油性の芳香環を含むため、これが界面活性剤的な作用を呈して、分離が困難となる。また、一般に比重の異なる二液を静置分離する際、量の大小はあっても必ず発生するとされる中間相の蓄積が生じ、定期的清掃や、場合によっては停止しての清掃が必要になることが多い。

さらに、分離されたポリカーボネートオリゴマー中に不純物を含む水分が残留するとポリカーボネートの品質が低下して耐熱性の高い樹脂を得ることが困難である。

一方、液-液分離にコアレッサーを使用することは広く公知となっており、ポリカーボネート製造プロセスにおけるコアレッサーの使用による液-液分離の技術が種々開示され

ている(例えば、特許文献3, 4, 5, 6及び7参照)。

しかしながら、これらの技術においては、いずれもポリカーボネートの重合終了後のポリマー溶液混合物の分離に関するものであり、ポリカーボネートオリゴマー溶液の混合物や、水相に多量に界面活性作用を示すフェノール類の存在下における分離に関するものではない。

#### 【0005】

【特許文献1】特開平8-245780号公報

【特許文献2】特開2002-338679号公報

【特許文献3】特公昭46-41622号公報

【特許文献4】特開昭55-104316号公報

【特許文献5】特開平7-309940号公報

【特許文献6】特開2001-31755号公報

【特許文献6】特公表2002-528580号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、このような状況下で、二価フェノール化合物のアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液を効率的に分離し、清澄な排水を得ると共に、ポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分を削減して品質の優れたポリカーボネートを製造する方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究した結果、上記の如くポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液の分離にコアレッサーを用いることにより有機溶媒相と水相が効率的に分離され、清澄な排水を得られるようになると共に、品質の優れたポリカーボネートを製造することができることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0008】

すなわち、本発明は以下のポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

(1)、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

(2)、コアレッサーで分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を静置分離槽に導入し、この静置分離槽でさらに分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供する(1)のポリカーボネートの製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明によれば、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液が有機溶媒相と水相とに効率的に分離され、有機溶媒相からポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分が削減されて品質の優れたポリカーボネートを製造することができる。また、分離後の水相は、排水として残留有機物が少なくなり、有機溶媒含有量が低減されるので、排水の処理コストおよびエネ

ルギーを低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

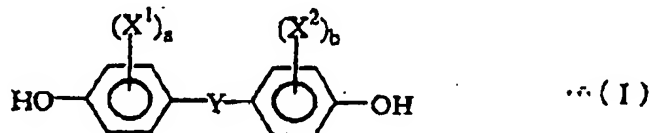
【0010】

本発明は主として界面重縮合法に適用されるが、原料としては塩素、一酸化炭素から製造されるホスゲン、二価フェノール、必要に応じて用いられる分子量調節剤としての末端停止剤および分岐剤、及び二価フェノールを溶解するために使用するアルカリ水溶液が用いられる。

ポリカーボネートの原料の二価フェノールとしては、例えば一般式 (I)

【0011】

【化1】



【0012】

で表される化合物を挙げることができる。

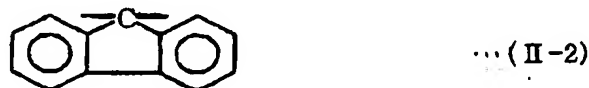
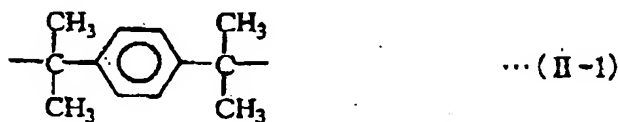
上記一般式 (I) において、 $X^1$  及び  $X^2$  は、それぞれ炭素数 1~6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、ソアミル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。この  $X^1$  及び  $X^2$  はたがいに同一であっても異なってもよい。a および b は、それぞれ  $X^1$  および  $X^2$  の置換数を示し、0~4 の整数である。 $X^1$  が複数ある場合、複数の  $X^1$  は互いに同一でも異なってもよく、 $X^2$  が複数ある場合、複数の  $X^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

【0013】

Y は単結合、炭素数 1~8 のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基など)、炭素数 2~8 のアルキリデン基 (例えばエチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数 5~15 のシクロアルキレン基 (例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など)、炭素数 5~15 のシクロアルキリデン基 (例えばシクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO- 結合又は式 (II-1) もしくは式 (II-2)

【0014】

【化2】



【0015】

で表される結合を示す。

ここで、前記一般式 (I) で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [通称: ビスフェノール A] が好適である。ビスフェノール A 以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン

出証特 2005-3028480

ヒドロキシフェニル) ナフチルメタン; ビス (4-ヒドロキシフェニル) - (4-イソプロピルフェニル) メタン; ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン; ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン; 1-ナフチル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン; 1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン; 2-メチル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 1-エロパン; 2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン; 4-メチル-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン; 4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノナン; 1, 10-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカサン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロデカンなどのジヒドロクロヘキサン; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン; ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン; ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル; ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン; 3, 3'-ジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド; ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類などが挙げられる。また、該一般式 (I) で表される二価フェノール類以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン; 2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。ポリカーボネート物性上は、二価フェノールとしてビスフェノールAが好ましい。

#### 【0016】

分子量調節剤として必要に応じて用いられる末端停止剤としては、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものであればよく、各種のものを用いることができる。具体的には、末端停止剤に用いられる一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。これらの中で、経済性、入手の容易さなどの点から、p-tert-ブチルフェノールおよびフェノールが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明においては、前記二価フェノールと共に適当な分岐剤を用いることができる。この分岐剤としては、三価以上の多価フェノール、具体的には1, 1, 1-トリス (



4-ヒドロキシフェニル) エタン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha'$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ 、 $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フロログルシン、イサチンビス(オ-クレゾール)などを挙げることができる。

#### 【0018】

ポリカーボネートオリゴマーの調製方法については特に制限はないが、例えば次に示す方法を好ましく用いることができる。

まず、原料の前記二価フェノールを含有するアルカリ水溶液を調製し、これと有機溶媒を混合し、攪拌しながら二価フェノールを含有するアルカリ水溶液と有機溶媒との共存下にホスゲンと反応させることにより、ポリカーボネートオリゴマーが得られる。

#### 【0019】

この際、アルカリ水溶液としては、通常その濃度が1~15質量%のものが好ましく用いられる。また、アルカリ水溶液中の二価フェノールの含有量は、通常0.5~20質量%の範囲で選ばれる。さらに、有機溶媒の使用量は、有機溶媒相と水相の容量比が5/1~1/7、好ましくは2/1~1/4となるように選定するのが望ましい。反応温度は通常0~50℃、好ましくは5~40℃の範囲で選ばれる。

この反応においては、ホスゲンを反応させたのち、さらに二価フェノールを含有するアルカリ水溶液、分子量調節剤(末端停止剤)の一部及び所望により触媒を加え、反応を進めることができる。

#### 【0020】

上記二価フェノールを含有するアルカリ水溶液の調製に用いられるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどが挙げられるが、これらの中で水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好適である。一方、有機溶媒としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン)；トリクロロメタン；四塩化炭素；1, 1-ジクロロエタン；1, 2-ジクロロエタン；1, 1, 1-トリクロロエタン；1, 1, 2-トリクロロエタン；1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン；1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン；ペンタクロロエタン；クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0021】

ポリカーボネートオリゴマーを製造する際に触媒を用いる場合には、相間移動触媒、例えば三級アミンまたはその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩などを好ましく用いることができる。

三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジンなどが挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどが、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。これらの触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。前記触媒の中では、三級アミンが好ましく、特にN-エチルピペリジン、トリエチルアミンが好適である。

#### 【0022】

このポリカーボネートオリゴマーの製造方法に関しては、特に制限されないが、例えば特許文献1に記載のように、ホスゲンと有機溶媒、およびビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を連続的にパイプ型反応器で混合して製造する方法や、特許文献2に記載のように、滞留タンク、要すればミキサー、ポンプおよび熱交換器を含む循環式反応器の

ループ中に上記原料を導入して、連続的にオリゴマーを製造する方法を用いることができる。

#### 【0023】

本発明にあつては、二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとの反応により得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液を、コアレッサーに導入して、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離する。

コアレッサーはエマルジョン中の水滴等の凝集を促進するものであり、通液すると有機溶媒相と水相との分離が起こり、通常は、コアレッサーハウジング内で分離される。このとき、ハウジング内やハウジング内のエレメント部に有機溶媒相と水相の二相の界面が実質的に存在する状態で分離操作を実施していると、不純物の中間比重物質例えば、金属塩化物、金属水酸化物、劣化モノマーおよびポリマーなどが該ハウジング内に蓄積し、これが原因でコアレッサー内のエレメント寿命を縮めることになり、安定した分離操作ができなくなるばかりでなく、精製の精度が低下し、純度の高い精製ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相が得られなくなることが多い。なお、ここでいうハウジング内のエレメント部とは、エレメントの上端面および下端面を含むハウジング内の両水平面の間の領域を指す。

#### 【0024】

このため、コアレッサーは、ハウジング内やハウジング内のエレメント部に有機溶媒相と水相との界面を実質的に形成させないように運転することが好ましい。

コアレッサーの分離操作については、図1～図4のような組み合わせがある。

図1はコアレッサーの直後にオリゴマー分離槽（静置分離槽）を設置するものであり、オリゴマー分離槽を別に設けることによりコアレッサーのハウジング内に不純物が蓄積するのを回避し、安定した分離操作を行うことができる。

図2は特許文献1の方法を応用した場合であり、この方法によりフェノールを含む排水を処理することができ、ポリカーボネート製造装置における排水中の有機物を削減することができる。

図3はコアレッサーと静置分離槽を兼ねた装置とする方法であり、後述の実施例3において採用した方法である。

図4はコアレッサー頂部から、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒の一部が含まれるようにして不純物を含有する水溶液を抜き出す方法である。

このようにコアレッサーのハウジング内の少なくともエレメント部に有機溶媒相と水相との二相を形成する界面が実質的に存在しなくなるようにすることにより、有機溶媒相と水相の分離を効率良く長期間安定して行うことができる。

#### 【0025】

コアレッサーは、通常、市販されているいかなる形式のものも使用することができ、例えば、和興産業（株）、日本ボール（株）、富士フィルター（株）旭化成繊維（株）等の製品を使用することができる。

コアレッサー内には実際に凝集を促進する機能を有するエレメントが装着されており、該エレメントの材質としては特に制限はないが、従来より知られているグラスファイバー、カーボンファイバー、金属繊維、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン（PP）もしくはポリエチレン（PE）等の合成樹脂繊維、紙パルプ、木綿等の有機繊維、多孔質カーボングラファイト等の多孔質材料も使用することができる。中でもカーボンファイバー、グラスファイバー、またはPTFE等の合成樹脂繊維のものが、体積当たりの繊維表面積が大きく取れ、ポリカーボネートオリゴマー有機溶媒相の分離には好ましい。

#### 【0026】

コアレッサーのエレメントの形状は、取り扱い、設置の容易さ、コストの面から最適なものを選定すればよく、平板状、円筒状、折りたたみ状のものが使用できるが、円筒状のものが取り扱いの点で好ましい。また、エレメント構造は、繊維層のみでもよいが、強度を持たせるために、リテーナ等の構造物があってもよく、性能上および流体中の異物を取

り除くため、2重もしくはそれ以上の多層構造になっていてもよい。構造上、円筒ケース内に繊維層を取り付けたものが好ましい。エレメントを構成する繊維層の厚みも性能によって自由に設定することができ、例えば、繊維層の厚みと圧力差 ( $\Delta P$ ) および分離性能から最適化が可能である。また、該エレメントの設置は縦方向、横方向のいずれの方向でも可能である。

#### 【0027】

コアレッサーにおける二価フェノールのアルカリ水溶液とホスゲンとの反応により得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液の処理量は、使用するコアレッサーのタイプに従って、実験的に定めれば良く、通常は、コアレッサーの差圧と、分離を目的とする液の性状から最適な条件を決定する。差圧については、分離性能が充分であれば、いくらでも良いが、初期の差圧を高く取りすぎると、使用時のライフタイムが短くなったり、コアレッサーのエレメントが破損、または強度を持たせるために必要以上に高価になったりすることがあるため、通常は0.001~1.0 MPa、好ましくは0.001~0.5 MPa、更に好ましくは0.001~0.3 MPaの差圧で使用するのが良い。

#### 【0028】

ポリカーボネートオリゴマーの重縮合反応は、残りの分子量調節剤（末端停止剤）と、所望により用いられる触媒、アルカリ水溶液及び有機溶媒の存在下に、該ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノールを界面重縮合させる。

具体的には、分離されたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と、残りの末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液と、二価フェノールのアルカリ水溶液とを混合し、通常0~50℃、好ましくは5~40℃の範囲の温度において界面重縮合させる。

この際に使用するアルカリ水溶液のアルカリ、有機溶媒及び触媒としては、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造方法において説明したものと同一ものを挙げることができる。また、この界面重縮合における有機溶媒相と水相の容量比は、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造方法の場合と同様である。

#### 【0029】

なお、このポリカーボネートオリゴマーの重縮合反応においては、予備重合（前重合）及び本重合（後重合）に分けて重縮合を行うことができる。すなわち、まず、前記ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と、残りの末端停止剤と、所望により用いられる触媒と、有機溶媒と、アルカリ水溶液とを混合し、比較的低い温度、例えば20℃未満の温度で予備重合（前重合）を行う。次いで、これに二価フェノールのアルカリ水溶液を加え、比較的高い温度、例えば20~40℃程度の温度で本重合（後重合）を行う。

#### 【0030】

反応後、不活性有機溶媒で適当に希釈したのち、静置又は遠心分離などの操作によって、水相とポリカーボネートを含む有機相とに分離する。

このように分離された粗製ポリカーボネート有機溶媒溶液は、不純物である残留モノマー、触媒、アルカリ物質などを除去するために、アルカリ性水溶液、酸性水溶液及び純水などにより洗浄処理される。

洗浄処理された精製ポリカーボネート有機溶液を濃縮したのち、粉碎処理し、得られたフレークに真空乾燥などの乾燥処理を施すことにより、製品の高純度ポリカーボネートが得られる。さらに、該ポリカーボネートを押出機等で熔融混練、押出してペレット化することによりペレットの形でも得ることができる。

ポリカーボネートは、機械的強度及び成形性などの点から、粘度平均分子量 ( $M_v$ ) が10,000~100,000の範囲にあるのが好ましい。より好ましい  $M_v$  は12,000~40,000であり、特に13,000~30,000の範囲が好適である。なお、該粘度平均分子量 ( $M_v$ ) は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度  $[\eta]$  を求め、 $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$  の式により算出した値である。

## 【実施例】

## 【0031】

次に実施例を用いて本発明を詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、以下の実施例においてポリカーボネートオリゴマーおよびオリゴマー含有有機溶媒相およびポリカーボネートの性状は次の方法で測定した。

(1) ポリカーボネートオリゴマーの数平均分子量:

蒸気圧浸透圧計(VPO)法であって、ASTM D4001-93に準拠して測定。

(2) オリゴマー含有有機溶媒相のクロロホルム濃度:

滴定法(塩素イオン濃度基準で、JIS K8203を参考とし、酸化・還元滴定、硝酸銀滴定を実施)。

(3) オリゴマー含有有機溶媒相の水分量:

蒸発装置付きのカルフィッシャー法による測定で、JIS K-7251に準拠して測定。

(4) 水相の固形分:

蒸発乾固法であり、塩化メチレンを使用し、固形分を溶解抽出し、その後塩化メチレンを蒸発除去して固形分量を測定した。

(5) ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv):

ISO 1628-4(1999)に準拠し、粘度管法によって粘度平均分子量を測定。溶媒は塩化メチレンとし、 $[\eta] \text{ (dL/g)} = (1.23 \times 10^{-4}) \times M_v^{0.83}$ の式で計算した。

(6) ポリカーボネート試験片のプレートYI値:

ASTM E313(JIS K7103)に準拠して測定。

## 【0032】

## 比較例1

## ＜ポリカーボネートオリゴマーの製造＞

濃度6重量%の水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノールAを溶解し、濃度13.5重量%のビスフェノールA・水酸化ナトリウム溶液を得た。また、有機溶媒として塩化メチレンを使用し、分子量調節剤として使用するパラターシャリーブチルフェノール(PTBP)を溶解して、濃度25重量%のPTBP溶液を調製した。

得られたビスフェノールA・水酸化ナトリウム溶液を40L/hr、PTBP溶液を0.42L/hr、有機溶媒としての塩化メチレンを18.5L/hrの流量で、15℃に調整した冷却槽に浸漬した内径6mm、長さ30mのコイル型管型反応器に導入し、更にT字管を通じて、ホスゲンを3.8kg/hrの速度で吹き込んだ。

コイル型の管型反応器出口からは、連続的にポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液が得られたため、これを滞留時間1時間の横型静置分離槽に導入し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を連続的に分離した。

分離後のポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相をサンプリングし、オリゴマーの性状を分析したところ、数平均分子量は780、オリゴマー溶液のクロロホルム濃度は0.72[モル/L]であった。また、オリゴマー溶液の水分量を測定したところ、4800重量ppmであった。さらに、分離後の水相を10Lサンプリングして、1Lの塩化メチレンを使用して固形分を抽出し、固形分を測定したところ、650重量ppm相当の固形分が混入していることが確認された。

このオリゴマー製造について48時間の連続運転を実施した後、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液の静置分離槽の界面に蓄積している中間相物質の堆積厚みを測定したところ、12mmであった。

## 【0033】

## ＜ポリカーボネートの製造＞

前記により分離されたオリゴマー含有有機溶媒相を20L/hr、ビスフェノールA・

水酸化ナトリウム溶液を 11.5 L/h r, 触媒として純水に溶解した濃度 3.5 重量% のトリエチルアミン水溶液を 0.04 L/h r, 濃度 25 重量% の水酸化ナトリウム水溶液を 0.8 L/h r, 溶媒として塩化メチレンを 13 L/h r の流量で管型反応器に下部から導入して反応させた。滞留時間は 1 時間である。この後オーバーフローして出てきた反応混合物から、水相を分離して得た有機溶媒相を、pH を 13.5 に調製した水酸化ナトリウム水溶液、pH を 1.5 に調製した塩酸水溶液、および純水を使用して順次洗浄して、清澄なポリカーボネートの塩化メチレン溶液を得た。

得られたポリカーボネートの塩化メチレン溶液を加熱して塩化メチレンを蒸発除去すると共に、餅状になったポリカーボネートを粉碎して、白色のポリカーボネート粉末を得た。この粉末について、粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) を測定したところ、26800 であった。

さらにこの粉末を 50×50 mm, 厚さ 5 mm のステンレス製の型枠を使用して、320℃ で 3 分間加熱して、透明な試験片を得た。この試験片を窒素気流下で、180℃ に加熱したオープンで 48 時間の加熱試験を実施し、試験片のプレート YI 値を測定したところ、3.4 であった。

#### 【0034】

##### 実施例 1

比較例 1 において、ポリカーボネートオリゴマーを製造する際、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を静置分離する前に、日本ボール (株) 製のコアレッサー (コアレッサーカートリッジ: 「フェーズセップ」, サイズ: 外径 100 mm×長さ 150 mm) に通液した後、静置分離槽に導入した。

分離後のオリゴマー含有有機溶媒相について、水分量を測定したところ、1900 重量 ppm であり、溶剤である塩化メチレンの飽和水分濃度並に低下していることが分かった。外観上も透明感のある溶液であった。

また、分離後の水相の固形分を参考例と同様な方法で測定したところ、53 重量 ppm 相当であり、分離が良好であることが確認された。

さらに、得られたオリゴマー含有有機溶媒相を用いて参考例と同様にポリカーボネートを製造し、同様な条件でプレートの YI を測定したところ、YI が 2.8 となり、耐熱性が向上し、品質が向上していることが確認された。

#### 【0035】

##### 実施例 2

実施例 1 と同様にして、コアレッサーとして、和興産業 (株) 製コアレッサー (コアレッサーエレメント: グラスファイバー製, エレメントサイズ: 外径 144 mm×長さ 705 mm) を使用した。同様にポリカーボネートオリゴマー、及びポリカーボネートの性状を確認したところ、

オリゴマー含有有機溶媒相の水分量	: 2000 重量 ppm
分離後の水相の固形分	: 110 重量 ppm
ポリカーボネートプレートの YI	: 2.6

となり、分離後のオリゴマー含有有機溶媒相の水分量は充分低いものであり、水相の分離が良好で、またポリカーボネートの耐熱性も充分高いものとなった。

#### 【0036】

##### 実施例 3

比較例 1 のようにして、ポリカーボネートオリゴマーを製造した。得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を、図 5 に示す構造のコアレッサーに通液した。使用したコアレッサーは、容器の内径 300 mm, 長さ 400 mm である横長の容器になっており、容器の片側のノズル位置には、日本ボール (株) 製のコアレッサー (コアレッサーカートリッジ: 「フェーズセップ」, サイズ: 外径 100 mm×長さ 100 mm) が装着されている。また、この容器には界面検出装置が設置されており、上方から抜き出される混合物の分離後の水性層の抜き出し量を調整して界面を一定に保つよう制御弁が設置されている。ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液を基準とした静置分離時間は、約 30 分である。

分離されたオリゴマー含有有機溶媒相を用いて比較例 1 と同様にポリカーボネートを製造した。オリゴマー含有有機溶媒相オリゴマー溶液、分離後の水相およびポリカーボネートの性状を確認したところ、

オリゴマー含有有機溶媒相の水分量 : 2100 重量 ppm

オリゴマー分離水相の固形分 : 50 重量 ppm

ポリカーボネートプレート of YI : 2.7

となり、分離後のオリゴマー含有有機溶媒相の水分量は充分低いものであり、水相の分離が良好で、またポリカーボネートの耐熱性も良好なものであった。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】 コアレッサーの直後にオリゴマー分離槽（静置分離槽）を設置した場合の説明図である。

【図 2】 特許文献 1 の方法を応用した場合の説明図である。

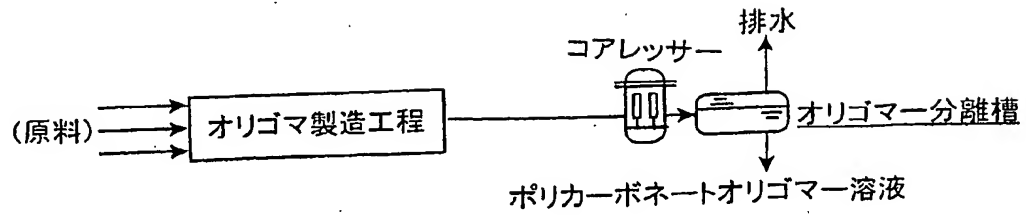
【図 3】 コアレッサーと静置分離槽を兼ねた装置とした場合の説明図である。

【図 4】 コアレッサー頂部から、ポリカーボネートオリゴマー有機溶媒の一部が含まれるようにして不純物を含有する水溶液を抜き出す場合の説明図である。

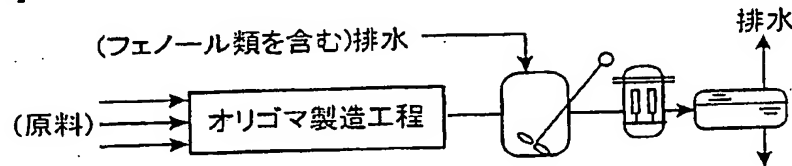
【図 5】 実施例 3 で使用したコアレッサーの説明図である。

【書類名】 図面

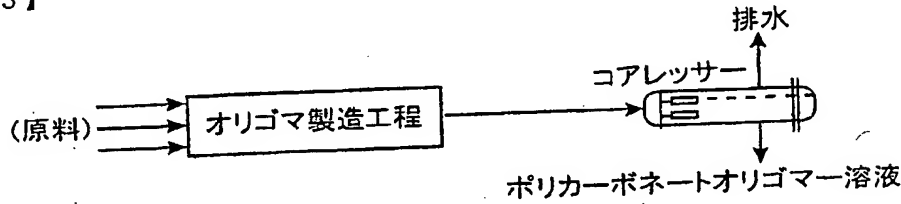
【図 1】



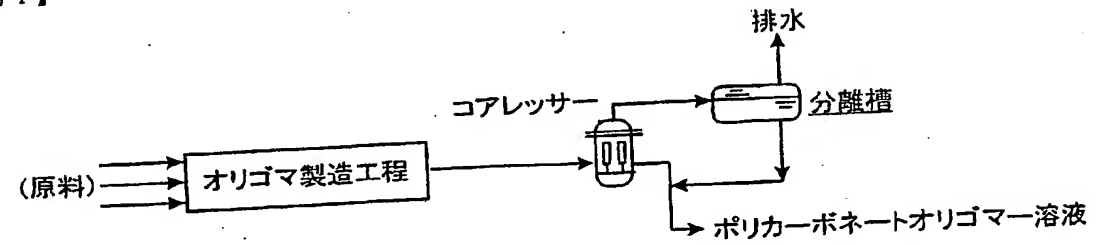
【図 2】



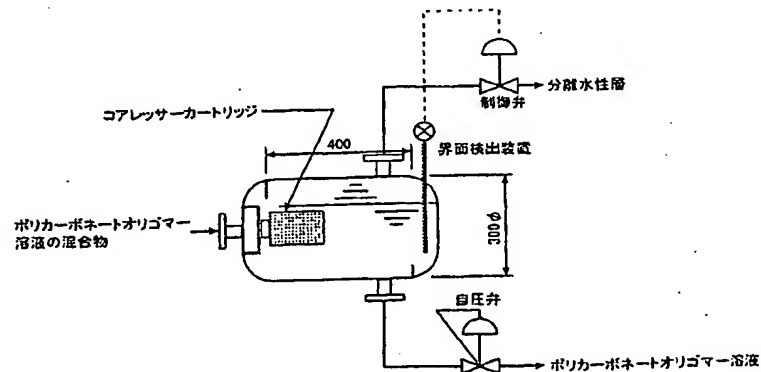
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】二価フェノール化合物のアルカリ水溶液とホスゲンとを有機溶媒の存在下で反応させてポリカーボネートオリゴマーを製造し、引き続き重縮合反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有エマルジョン溶液を効率的に分離し、清澄な排水を得ると共に、ポリカーボネートオリゴマー中の不純物を含む水分を削減して品質の優れたポリカーボネートを製造する方法を提供する。

【解決手段】ポリカーボネートオリゴマーの製造工程で得られたポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒エマルジョン溶液をコアレッサーに導入してポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相と水相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマー含有有機溶媒相を重縮合反応に供するようにする。

【選択図】 図1。



**【書類名】** 出願人名義変更届 (一般承継)  
**【整理番号】** IP704  
**【提出日】** 平成16年12月 8日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【事件の表示】** 特願2004- 51490  
**【出願番号】**  
**【承継人】**  
**【識別番号】** 000183646  
**【氏名又は名称】** 出光興産株式会社  
**【承継人代理人】**  
**【識別番号】** 100078732  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 大谷 保  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 承継人であることを証明する書面 1  
**【援用の表示】** 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転  
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)  
**【物件名】** 被承継人の住所を証明する書面 2  
**【援用の表示】** 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転  
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)  
**【包括委任状番号】** 0000937

特願 2004-051490

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

2000年 6月30日

住所変更

東京都墨田区横網一丁目6番1号

出光石油化学株式会社

特願 2004-051490

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光興産株式会社

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu  
OHTANI PATENT OFFICE, Bridgestone Toranomon Bldg. 6F.,  
25-2, Toranomon 3-chome, Minato-ku, Tokyo  
1050001  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 31 May 2005 (31.05.2005)			
Applicant's or agent's file reference FI-1805	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>		
International application No. PCT/JP05/002773	International filing date (day/month/year) 22 February 2005 (22.02.2005)		
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 26 February 2004 (26.02.2004)		
Applicant	IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al		

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 February 2004 (26.02.2004)	2004-051490	JP	14 April 2005 (14.04.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nevers Althea

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 70 10  
Telephone No. +41 22 338 8392